

BEST AVAILABLE COPY

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-113251

(43)Date of publication of application : 25.04.1990

(51)Int.Cl.

G03F 7/031

G08F 2/50

G03F 7/004

(21)Application number : 63-267585

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 24.10.1988

(72)Inventor : FURUBAYASHI HIROMI
MASAOKA KAZUTAKA
TANAKA YOJI
KAMIO KENJI

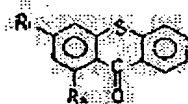
(54) PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION AND PHOTSENSITIVE RESIN ELEMENT FORMED BY USING THIS COMPOSITION

(57)Abstract:

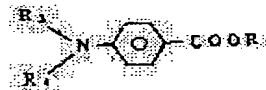
PURPOSE: To obviate sagging in the eaves part of special tenting and to decrease under-cuts by

compounding respectively specific thioxanthone and aminobenzoic acid as well as org. halogen compd. with the compd. of a film property imparting polymer and ethylenic unsatd. compd.

CONSTITUTION: The compd. expressed by the formula I, more preferably, 2, 4-diethylthioxanthone is compounded at 1.0 to 2.0pts.wt., the compd. expressed by the formula II, more preferably ethyl diethylaminobenzoate at 3.0 to 6.0pts. wt., and the org. halogen compd. at 0.2 to 3.0pts.wt. with the compd. which consists of 65 to 75pts.wt. film property imparting polymer and 25 to 35pts.wt. ethylenic unsatd. compd. and is adjusted in total ratio to 100pts.wt. In the formulas I, II, R1 to R5 denote a hydrogen atom, ≤ 4 C alkyl group, etc. The adhesive property of a resist and copper is improved in this way and the increase of the undercuts by side etching is suppressed; in addition, the strength of the eaves of the resist is improved and the sagging into through-holes is obviated.



(I)



(II)

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

9/11

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-113251

⑬ Int. Cl.⁹

G 03 F 7/031
C 08 F 2/50
G 03 F 7/004

識別記号

MDN
5 0 1

庁内整理番号

7124-2H
8215-4J
7124-2H

⑬ 公開 平成2年(1990)4月25日

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全7頁)

⑭ 発明の名称 感光性樹脂組成物及びこれを用いた感光性エレメント

⑮ 特 願 昭63-267585

⑯ 出 願 昭63(1988)10月24日

⑰ 発 明 者	古 林 寛 巳	茨城県日立市東町4丁目13番1号 日立化成工業株式会社 山崎工場内
⑰ 発 明 者	正 岡 和 隆	茨城県日立市東町4丁目13番1号 日立化成工業株式会社 山崎工場内
⑰ 発 明 者	田 中 庸 司	茨城県日立市東町4丁目13番1号 日立化成工業株式会社 山崎工場内
⑰ 発 明 者	神 尾 賢 治	茨城県日立市東町4丁目13番1号 日立化成工業株式会社 山崎工場内
⑰ 出 願 人	日立化成工業株式会社	東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
⑰ 代 理 人	弁理士 若林 邦彦	

明 細 書

1. 発明の名称

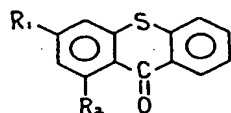
感光性樹脂組成物及び

これを用いた感光性エレメント

2. 特許請求の範囲

1. (A) フィルム性付与ポリマー65~75重量部及び(B) エチレン性不飽和化合物を25~35重量部からなり総量を100重量部とした配合物に、該配合物100重量部に対して、

(C) 一般式(I)で表わされる化合物1.0~2.0重量部、



(I)

(式中、R₁ および R₂ は各々独立して水素原子、炭素数4以下のアルキル基またはハロゲンを示す)

(D) 一般式(II)で表わされる化合物3.0~

6.0重量部



(II)

(式中、R₃、R₄ および R₅ は各々独立して水素原子、炭素数4以下のアルキル基またはハロゲンを示す)

及び

(E) 有機ハロゲン化合物0.2~3.0重量部、を配合してなる感光性樹脂組成物。

2. 請求項1の感光性樹脂組成物を用いた感光性エレメント。

3. (C) 成分が2,4-ジエチルチオキサントンである請求項1に記載の感光性樹脂組成物。

4. 請求項3の感光性樹脂組成物を用いた感光性エレメント。

5. (E) 成分がトリプロモ基を有する有機ハロゲン化合物である請求項1または3記載の感光性樹脂組成物。

6. 請求項5の感光性樹脂組成物を用いた感光性エレメント。

FP04-0358-
00WO-XX
0411.02
SEARCH REPORT

3. 発明の詳細な説明

〈産業上の利用分野〉

本発明は、印刷配線板製造、金属精密加工等に使用される保護膜形成用の感光性樹脂組成物及びこれを用いた感光性エレメントに関する。

〈従来の技術〉

従来、印刷配線板の製造、金属の精密加工等の分野において、エッチング等の化学的手法を用いる際にレジスト材料として感光性樹脂組成物およびこれを用いた感光性エレメントを使用することが知られている。

そして、感光性エレメントとしては、支持体上に感光性樹脂組成物を積層したものが広く使用されている。

ところで、印刷配線板の製造法にはテンティング法という方法があり、これを第1図及び第2図を用いて説明すると、1は銅箔、2は基材で、チップ搭載のための銅スルーホール5をレジスト3で保護し（第1図）、エッチング（第2図）、レジスト剥離を経て、両面電気回路構成を行うもの

である。

また、特殊テンティング法として、第3図及び第4図に示す方法があり、この方法にあっては、チップ搭載のためのランド部4をレジスト3で保護し、銅スルーホール5の開口部であるテント部6に露光、現像の工程により孔を開け（第3図）、銅スルーホール5内の銅だけエッチングして基材2の表面だけに電気回路の導体8形成を行うようになっている（第4図）。

ところで、この特殊テンティング法では、第3図に示す如く、ランド部4を保護するため銅スルーホール5内にレジスト3のひさし部7がひさし状に出ている。この場合、ひさし部7をネガ幅と同一幅に形成すること（換言すれば、所望の寸法の孔を正確に開けること）及びひさし部7が銅スルーホール5内部に垂れ込まないようにすることによってエッチング残りを発生させないようにすることが重要である。

また、特殊テンティング法及びテンティング法はレジストの回路パターンをエッチングにより形

成するが、その際、レジスト幅と電気回路の導体幅は同一の幅であることが望ましい。

〈発明が解決しようとする課題〉

しかしながら、上記の如き特殊テンティング法にあっては、電気回路を形成するため基材に貼る銅箔は、回路の誘電率の関係から $50\mu\text{m}\sim 70\mu\text{m}$ と比較的厚めのものが用いられ、このため部分的な銅残りが起こり易く、これを防ぐため、エッチング時間を延長するのが通常である。その際、レジストと銅面との界面で銅箔の一部がえぐり取られ（サイドエッチ）、ネガのパターン幅より狭い電気回路の導体幅しか得られなくなるという問題点があった（以下、この現象をアンダーカットという）。

サイドエッチによるアンダーカット部5及びこれに起因したネガパターンの回路幅より狭い電気回路の導体幅10を第5図に示した。

一方、アンダーカットの速度はレジストと銅との密着力に依存し、密着力の高いレジストを用いた場合、アンダーカットの速度を遅らせることが

できるので、レジスト幅と同一の、従って結果的にはネガのパターン幅とほぼ同一の電気回路の導体幅を得ることができる。

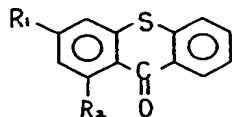
しかしながら、従来の感光性樹脂組成物は、特殊テンティング法を行う場合、ひさし部の垂れ込みがなく、ひさし部がネガパターンの回路幅とほぼ同一に形成される（特殊テンティング性が良好）ようなものは、アンダーカットが大きくなり、アンダーカットの小さいものはひさし部の垂れ込みが起こり、ひさし部がネガ幅とほぼ同一にならずネガのパターン幅より大きく形成される（従って孔は小さくなる）（特殊テンティング性が不良）という問題点があった。

本発明は、上記問題点に鑑み、特殊テンティング法を行った場合、ひさし部の垂れ込みがなく、ひさし部がネガのパターン幅とほぼ同一に形成され、かつアンダーカットが小さい感光性樹脂組成物を提供することを目的とする。

〈課題を解決するための手段〉

本発明は、(A) フィルム性付与ポリマー65

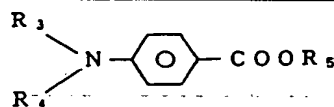
～75重量部及び(B)エチレン性不飽和化合物を25～35重量部からなり総量を100重量部とした配合物に、該配合物100重量部に対して、(C)一般式(I)で表わされる化合物1.0～~~2.0~~
~~3.5~~重量部、



(I)

(式中、 R_1 および R_2 は各々独立して水素原子、炭素数4以下のアルキル基またはハロゲンを示す)

(D)一般式(II)で表わされる化合物3.0～6.0重量部、



(II)

(式中、 R_3 、 R_4 および R_5 は各々独立して水素原子、炭素数4以下のアルキル基またはハロゲンを示す)

及び

(E)有機ハロゲン化合物0.2～3.0重量部、を配合してなる感光性樹脂組成物に関する。

また、本発明は、この感光性樹脂組成物を用いた感光性エレメントに関する。

本発明に用いられる(A)フィルム性付与ポリマーには公知のものを使用でき、特に制限はないが、ビニル共重合によって得られる高分子量が好ましい。

ビニル共重合体の製造に用いられるビニル重合性単量体としては、例えば、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ラウリル、アクリル酸エチル、アクリル酸メチルスチレン、ビニルトルエン、N-ビニルピロリドン、 α -メチルスチレン、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、アクリルアミド、アクリロニトリル、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、アクリル酸、メタクリル酸等がある。

また、本発明に用いられる(B)エチレン性不

飽和化合物は、公知のものを使用でき、特に制限はないが、感度が高いという点から、アクリレート単量体またはメタクリレート単量体の使用が好ましい。

アクリレート単量体またはメタクリレート単量体としては、例えば、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、2,2-ビス(4-メタクリロキシエトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-アクリロキシエトキシフェニル)プロパン、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート等の多価アルコールのポリアクリレートまたはポリメタクリレート、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテルのアクリル酸またはメタクリル酸との付加物、ビスフェノールAエポキシロヒドリン系のエポキシ樹脂のアクリル酸またはメタクリル酸付加物等のエポキシアクリレート、無水フタル酸-ネオペンチルグリコール-アクリル酸の1:1:2の縮

合物等の体分子不飽和ポリエステルが挙げられる。特に、剥離片を細分化するには、3官能以上のアクリレートまたはメタクリレート、例えばトリメチロールプロパントリアクリレートの使用が好ましい。

そして、本発明では(A)成分と(B)成分の配合比は(A)成分65～75重量部に対して(B)成分を25～35重量部とし、(A)成分と(B)成分の総計が100重量部となるよう用いられる。

この範囲外の配合では、特殊テンティング法を行った場合、ひさし部の垂れ込みがなく、ひさし部がネガのパターン幅とほぼ同一に形成され、かつアンダーカットが小さい感光性樹脂組成物が得られない。

また、本発明で用いる(C)成分は、一般式(I)で示される化合物が使用され、2,4-ジエチルチオキサントンが好ましい。

(C)成分は、成分(A)および(B)の総計100重量部に対し、1.0～~~2.0~~
~~3.5~~重量部の範

用で用いられる。

本発明で用いる (D) 成分は、一般式 (II) で示され、ジエチルアミノ安息香酸エチルが好ましい。

(D) 成分は、成分 (A) および (B) の総計 100 重量部に対し、3.0～6.0 重量部の範囲で用いられる。

3.0 重量部未満ではひさし部がネガのパターン幅とほぼ同一にならずネガ幅より大きく形成される。6.0 重量部を越えるとアンダーカットが大きくなる。

本発明で用いる (E) 成分は、有機ハロゲン化合物である。これらのうち活性光により容易にハロゲンラジカルを遊離するものまたは連鎖移動により容易にハロゲンラジカルを遊離するものが好ましい。

有機ハロゲン化合物としては、例えば四塩化炭素、クロロホルム、ブロモホルム、1, 1, 1-トリクロロエタン、臭化メチレン、ヨウ化メチレン、塩化メチレン、4 臭化炭素、ヨードホルム、

1, 1, 2, 2-テトラブロモエタン、ペンタブロモエタン、トリブロモアセトンフェノン、ビス- (トリブロモメチル) スルホン、トリブロモメチルフェニルスルホン、塩化ビニル、塩素化オレフィン等が挙げられる。炭素-ハロゲン結合強度の弱い脂肪族ハロゲン化合物、特に同一炭素上に 2 個以上のハロゲン原子が結合している化合物、とりわけ有機ブロム化合物が好ましい。トリブロモメチル基を有する有機ハロゲン化合物が一層好ましい結果を与える。

(E) 有機ハロゲン化合物は、成分 (A) 及び (B) の総計 100 重量部に対し、0.2～3.0 重量部の範囲で用いられる。0.2 重量部未満では感度不足となり、一方 3.0 重量部を越えると連鎖移動が起こり安定性悪くなり、色相が変化し不都合である。

本発明になる感光性樹脂組成物は、感光性フィルム等の感光性エレメントとして用いることができるが、使用に際してメチルエチルケトン、トルエン等の溶剤に溶解して用いてもよい。感光性フ

ィルムを作成する場合は、例えば、ポリエチレンテレフタレート等の支持体上に溶剤に溶解した感光性樹脂組成物を、公知の適当な方法で塗布し、乾燥し所定の膜厚の感光層を得、この上にポリエチレン等のフィルムを保護フィルムとして積層することにより製造できる。

また、本発明の感光性樹脂組成物は、液状レジストとして用いることもできる。

なお、本発明になる感光性樹脂組成物には、染料、可塑剤、顔料、難燃剤、安定剤等を必要に応じて添加することもできる。また、密着性付与剤を使用することも可能である。

〔作用〕

本発明では、(A) 成分 65～75 重量部に対して (B) 成分を 25～35 重量部の範囲で、成分 (A) および (B) の総計が 100 重量部となるよう用いられ、通常の感光性樹脂組成成分における (B) 成分含有量が比較的少ないので、光硬化後の収縮率を小さく抑えることができ、レジストと銅との密着性が向上し、サイドエッチによるア

ンダーカットの増大を抑制することができる。

また、成分 (A) および (B) の総計 100 重量部に対して、(C) 成分の使用量が 1.0～^{2.0} 重量部の範囲と多量であるので、露光時に感光性レジストの表面硬化を迅速に行えるためカブリが起きにくくひさし部がネガのパターン幅とほぼ同一に形成でき、また、硬化の程度も大きくできるので、レジストひさしの強度を向上させスルーホール内への垂れ込みをなくすることができる。

〔実施例〕

本発明を実施例及び比較例によって説明する。

〔a〕

まず、表 1 に示す配合比 (単位は重量部) で、の感光性樹脂組成物を得た。

以下空白

表 1

[illegible]

* 1 メチルメタクリレート／メタクリル酸／アクリル酸 2-エチルヘキシル／メタクリル酸ブチル共重合体（重量部比 5 1. 2 / 2 3. 0 / 2 0. 3 / 5. 5. 重量平均分子量 90, 000 ; 数平均分子量 38, 000）

*2 BPE-10⁵³/ウレタンアクリレート⁵⁴
/A-TMM-3L⁵⁵/MECHPP⁵⁶ (重量部
比8/10/10/8)

* 3 新中村化学(株)製 2, 2-ビス(4-メ
タクリロキシ・ペンタエトキシフェニル)プロパ
ン

*4 2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジ
イソシアネート/シクロヘキサジメタノール/
β-ヒドロキシアクリレート付加物

* 5 新中村化学(株)製ペンタエリスリトール
トリアクリレート

*6 大阪有機化学工業(株)製 γ -クロロ- β -ヒドロキシプロピル- β -メタクリロイルオキシエステル- α -フタレート

* 7 川口化学工業(株)製 2, 2'-メチレン

ビス (4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)。

(安定剤)

(b)

上記の如くして得られた実施例 1~5 および比較例 1~4 の感光性樹脂組成物を、厚み 23 μm を有するポリエチレンテレフタレートフィルム（東レ（株）製、ルミラー[®]）に乾燥後、膜厚が 50 μm となるように塗工乾燥し、厚み 35 μm のポリエチレンフィルムで被覆して感光性エレメント（感光性フィルム）を得た。

得られた感光性エレメントから、ポリエチレンフィルムを剥離しながら、その感光層面をスコッチブライト®バフロール（住友3M製）により研磨、乾燥し、清浄にされた銅張り積層版（100mm×200mm）の銅面上に、日立高温ラミネータを用い連続的に積層して試験片を得た。積層条件を表2に示す。

表 2

	条件
基板温度 (°C)	25
積屑温度 (°C)	110
積屑压力* (kgf/cm ²)	3.5
積屑速度 (m/分)	1.5

*ラミネーターのシリンダエア圧力

(c)

上記(b)で得られた各試験片につき、次を示す試験を行った。

得られた試験結果を表4に示す。

(1) アンダーカット試験

(b) で得られた試験片のレジスト層を、表 2 に示す条件で積層した。そして、ライン幅 $150\text{ }\mu\text{m}$ のネガパターンを用いて露光後現像し、エッチング剥離して電気回路の導体幅 (第 5 図の 10) を測定した。評価基準は、アンダーカットが小さく導体幅 $120\text{ }\mu\text{m}$ 以上である場合を○、アンダーカットが大きく電気回路の導体幅が $120\text{ }\mu\text{m}$ 以下である場合を×として示した。

(2) 特殊テンティング性試験

感光性レジストを、前記(b)と同様に処理したスルーホール径2.0mmφのスルーホールを有する銅張り積層板(100mm×200mm)上に、(b)と同様の方法で積層した。そして、第6図に示したネガのパターン(光非透過部直径(11):1.22mmφ、光透過部距離(12):0.69mm)を用い、スルーホールの中心に円形のネガのパターンの円の中心を合わせて露光し、次いで現像し、エッチング剥離してスルーホール内の残銅の有無を顕微鏡(倍率50倍)で観察し評価した。

評価基準はスルーホール内に残銅がない場合を○、スルーホール内に残銅がある場合を×で示した。

表3に、前記(1)および(2)の試験における現像、エッチング剥離条件を示す。

表3

工 程	条 件
現 像	1%Na ₂ CO ₃ 水溶液、液温:30±2℃、 シワツ圧1.0~1.5Kg/cm ² 、現像時間:60秒
エッチング	塩化第2銅水溶液、液温:50±2℃、 シワツ圧1.0~1.5Kg/cm ² 、エッチング時間:2~3分
剥 離	3.5%KOH水溶液、液温:55℃、時間:3分(液温4℃)

表4

	アンダーカット	特殊テンティング性
比較例1	×	○
実施例1	○	○
実施例2	○	○
実施例3	○	○
比較例2	×	○
比較例3	○	×
実施例4	○	○
実施例5	○	○
比較例4	○	×

(発明の効果)

本発明になる感光性樹脂組成物は、アンダーカ

ットが小さく、ネガのパターン幅と電気回路の導体幅をほぼ同一にすることができ、かつ、特殊テンティング性に優れるので、スルーホール内に残銅がない優れたものである。これを用いた感光性エレメントも同様に優れた特性を有する。

4. 図面の簡単な説明

第1図および第2図はテンティング法における電気回路の導体形成の概要を示した図、第3図および第4図は特殊テンティング法による電気回路の導体形成の概要を示した図、第5図はサイドエッチによるアンダーカットがあると、電気回路の導体がネガのパターン幅より狭くなるという概要を示した図、第6図は実施例において特殊テンティング性を評価するときに用いたネガのパターンを示した図である。

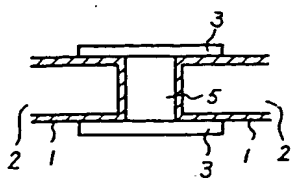
符号の説明

- 1…銅箔
- 2…基材
- 3…レジスト
- 4…ランド部

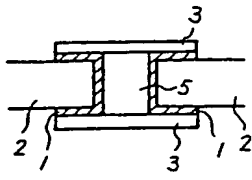
- 5…銅スルーホール
- 6…テント部
- 7…ひさし部
- 8…電気回路の導体
- 9…サイドエッチによるアンダーカット部
- 10…電気回路の導体幅
- 11…ネガのパターン
(光非透過部直径:1.22mmφ)
- 12…ネガのパターン
(光透過部距離:0.69mm)

代 理 人 弁 理 士 若 林 邦 彦

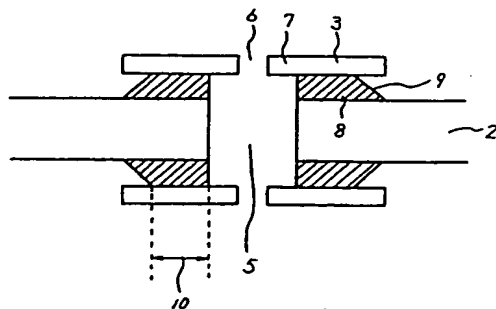




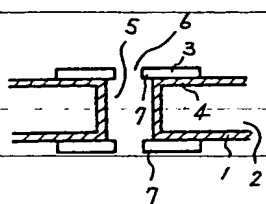
第 1 図



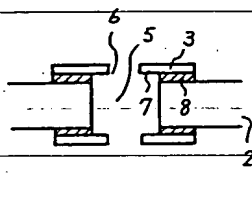
第 2 図



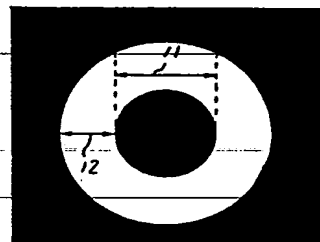
第 5 図



第 3 図



第 4 図



第 6 図

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.